

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019419

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-431343  
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日  
Date of Application:

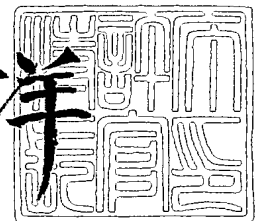
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 3 ]

出 願 人                      東 芝 電 池 株 式 会 社  
Applicant(s):

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2 0 0 5 年    2 月 1 0 日

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 003071A  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 4/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 0 号 東芝電池株式会社  
    【氏名】 小林 一成  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 0 号 東芝電池株式会社  
    【氏名】 前田 睦宏  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003539  
    【氏名又は名称】 東芝電池株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100088487  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 松山 允之  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 087469  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9911905

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

亜鉛が 9 8 . 7 質量% から 9 9 . 8 質量%、ビスマスが 0 . 0 1 質量% 以上 0 . 7 質量% 以下、アンチモンが 1 p p m 以下、鉛が 7 0 p p m 以下、及びカドミウムが 2 0 p p m 以下からなる組成の電池用負極活物質材料を用いて成形された有底円筒形の電池用負極缶であり、缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径が  $8 \mu\text{m}$  以上  $25 \mu\text{m}$  以下の範囲であることを特徴とする電池用負極缶。

## 【請求項 2】

前記電池用負極活物質材料が、さらにマグネシウムを 0 . 0 0 0 3 質量% から 0 . 0 0 3 質量% の範囲で含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池用負極缶。

## 【請求項 3】

前記電池用亜鉛缶の缶外面から幅  $200 \mu\text{m}$  の範囲に存在し、負極缶長手方向に対して垂直に配向している金属結晶の平均粒径 (O) と、缶内面から幅  $200 \mu\text{m}$  の範囲に存在し、缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径 (I) の比 (O/I) が、1 . 0 から 1 . 4 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の電池用負極缶。

## 【請求項 4】

亜鉛が 9 8 . 7 質量% 以上 9 9 . 8 質量% 以下、ビスマスが 0 . 0 1 質量% 以上 0 . 7 質量% 以下、アンチモンが 1 p p m 以下、鉛が 7 0 p p m 以下、及びカドミウムが 2 0 p p m 以下からなる組成の電池用負極活物質材料を用いて成形された有底円筒形の電池用負極缶であり、缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径が  $8 \mu\text{m}$  以上  $25 \mu\text{m}$  以下の範囲である電池用負極缶を用いたことを特徴とするマンガン乾電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用負極缶及びそれを用いたマンガン乾電池

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、鉛を添加しない負極材料を用いた電池用負極缶とこれを利用したマンガン乾電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来用いられている電池負極活物質材料である亜鉛には、電池電解液に対して耐食性を付与させる目的で鉛が添加・使用されているのが一般的である。特に中性から酸性系電解液を利用した電池、たとえばマンガン乾電池では負極活物質である亜鉛に対して 0.15 から 0.5 質量%の鉛が添加されている。さらに有底円筒形マンガン乾電池用負極缶は、圧延後の材料を押出し衝撃法により深絞り加工されたものが用いられており、電池を過剰放電したときに起こる亜鉛缶の局所的な過剰消耗が原因で電池から漏液が起こる可能性がある。この液漏れ現象をいかに改善するかがマンガン乾電池の品質上、重要となっている。

一方、近年、電池用負極缶に含まれている鉛が電池とともに家庭廃棄物として廃棄されることが環境汚染上の観点から問題視されており、鉛を添加しない負極亜鉛活物質の開発が望まれている。

【0 0 0 3】

従来から、鉛を添加しない負極亜鉛活物質材料に耐食性と加工性の付与をポイントとして技術開発がされているが、その両方を十分に満足するには至っておらず未だ電池は提供されていない。例えば、従来から耐食性試験・評価においてはマンガン電池用電解液に負極亜鉛板を浸した後の重量減による腐食試験が実施されている。材料の評価方法としては妥当であるが実際の電池を考慮した場合には電池の放電反応に伴う負極亜鉛材料の消耗過程が考慮されておらず、また長期貯蔵時における正極合剤（二酸化マンガンを電解液と導電剤）から溶出する不純物については考慮されていなかった。

【0 0 0 4】

従来、鉛のような有害物質に着目し、鉛に代わる添加材料を開発した例として、亜鉛にインジウム及びアルミニウムとガリウムの少なくともいずれか一方を添加した合金を負極缶として使用することが知られている（特許文献 1 参照。）。この技術は、負極亜鉛材料の結晶粒径と耐食性に着目して成されたものであり。耐食性についてはインジウムの最大添加で  $0.82 \text{ mg/cm}^2$  と鉛添加亜鉛材料と同等の材料が得られているが、耐食性を使用した試験液には不可避免的な不純物、Ni, Co, Cu が含まれるものの、実際に電池を長期間貯蔵した状態や電池放電時の亜鉛缶反応面の消耗が想定されてないことから、実用電池向けの負極材料として不十分であった。

【0 0 0 5】

また、正極活物質である二酸化マンガんに含有されるニッケル、コバルト及び銅の含有量を制限し、かつ、亜鉛からなる負極活物質材料に、ビスマスを追加して、腐食防止を行うことも知られている（特許文献 2 参照。）。しかしながら、この技術によれば、負極材料のミクロ構造に関し何らの考慮を払うことなく検討された結果、負極亜鉛缶の加工過程で結晶間に生じるクラックを制御することができないといった問題があり、結果として十分な電池の長期品質信頼性を維持するには至らないといった問題があった。この原因としては、クラックが発生する部位において、正極合剤から溶出する不純物による腐食進行を十分に抑制することができず、さらには電池放電反応に伴う負極缶反応面の消耗過程が考慮されていなかった結果、負極缶材料に加え、防食剤の追加が必要であった。

【特許文献 1】 特開平 6 - 1 9 6 1 5 6 号公報

【特許文献 2】 特開平 7 - 4 5 2 7 2 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記従来の電池において、単に負極亜鉛活物質に添加されている鉛を除いた場合には電池用電解液、正極合剤中に含まれている不純物ニッケル、コバルト、銅などに対する耐食性が劣り、従来の鉛が添加された負極亜鉛活物質材料に比べ電池貯蔵時や放電休止時の亜鉛の消耗が加速され、しいては耐漏液特性が劣るといった問題があった。

そこで本発明は、上記従来の電池の問題を解決し、優れた耐食性を付与させることで、耐漏液特性を改善した、低公害な実用負極亜鉛材料の開発を目的としている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は課題を解決する手段として負極亜鉛活物質中に随伴不純物として含まれるアンチモンに着目し、さらには鉛に替る元素としてビスマスを選定し、請求の範囲に記載の範囲で添加し、且つ負極亜鉛缶の結晶粒径を請求の範囲に記載の範囲にすることで達成されたものである。さらには第二元素としてマグネシウムを併用添加しても何ら問題なく課題を解決できることを見出したものである。

## 【0008】

すなわち、第1の本発明は、亜鉛が98.7質量%から99.8質量%、ビスマスが0.01質量%以上0.7質量%以下、アンチモンが1ppm以下、鉛が70ppm以下、及びカドミウムが20ppm以下からなる組成の電池用負極活物質材料を用いて成形された有底円筒形の電池用負極缶であり、缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径が8 $\mu$ m以上25 $\mu$ m以下の範囲であることを特徴とする電池用負極缶である。

## 【0009】

前記第1の本発明において、前記電池用負極活物質材料が、さらにマグネシウムを0.0003質量%から0.003質量%の範囲で含むことが好ましい。また、前記第1の本発明において、前記金属組織結晶の平均粒径の標準誤差が、1.0以下であることが好ましい。

## 【0010】

更に前記第1の本発明において、前記電池用亜鉛缶の缶外面から幅200 $\mu$ mの範囲に存在し、缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径(I)の比(O/I)が、1.0から1.4の範囲であることが好ましい。

## 【0011】

第2の本発明は、亜鉛が98.7質量%以上99.8質量%以下、ビスマスが0.01質量%以上0.7質量%以下、アンチモンが1ppm以下、鉛が70ppm以下、及びカドミウムが20ppm以下からなる組成の電池用負極活物質材料を用いて成形された有底円筒形の電池用負極缶であり、缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径が8 $\mu$ m以上25 $\mu$ m以下の範囲である電池用負極缶を用いたことを特徴とするマンガン乾電池である。

## 【発明の効果】

## 【0012】

前記本発明によれば、鉛を使用することなく、従来に比べ耐食性の優れた電池用負極亜鉛活物質と耐漏液特性に優れた電池を提供できる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0013】**

以下、本発明を実施の形態について、さらに詳細に説明する。

マンガン乾電池は、亜鉛を主要成分とする負極活物質材料と、二酸化マンガンを主要成分とする正極活物質材料と、塩化亜鉛及び塩化アンモニウムを成分とする電解液を発電要素とする電池であり、マンガン乾電池の概略断面図である図1に示すような構造を備えている。図中、符号1は負極亜鉛缶、2はセパレータ、3は正極合剤、4は集電用炭素棒、5は封口体、6は正極端子板、7は負極端子板、8は絶縁チューブ、9は外装缶である。また、集電用炭素棒4周辺と封口体5の接面にシール剤を塗布し、圧入された炭素棒4と封口体5の隙間からの酸素の侵入を遮断する構造となっている。

**【0014】****(正極)**

本実施の形態において用いるマンガン乾電池の正極は、二酸化マンガン为正極活物質とし、これに炭素系物質導電材と、電解液を添加して作成する。

この二酸化マンガンとしては、天然に産出する二酸化マンガン、化学的に処理した二酸化マンガン、及び電解二酸化マンガンなど、市販されているマンガン乾電池用二酸化マンガンであれば、いずれも採用することができる。

また、炭素系物質導電材としては、アセチレンブラックや黒鉛など、通常電池の導電材料として用いられているものを採用することができる。

さらに、電解液としては、電池用電解液として塩化亜鉛や塩化アンモニウムなどの公知のものを用いることができる。

**【0015】****(負極)**

本実施の形態のマンガン乾電池の負極は、亜鉛を負極活物質の主成分とし、これにビスマスを追加した合金材料であって、これに不可避免的に含有される鉛、アンチモン、及びカドミウム量を所定の範囲以下とした材料を用いて、缶状に成形して負極缶とする。

本発明においては、この負極活物質である亜鉛に、ビスマスを添加することによって耐食性を改善している。亜鉛に添加するビスマスの量は、0.01質量%以上で0.7質量%以下の範囲が好ましい。より好ましくは、0.1質量%以上、0.7質量%以下の範囲である。添加ビスマスの量が、上記範囲を下回った場合、耐食性の点で不都合であり、一方、ビスマスの量が上記範囲を上回った場合、添加量に比して効果が得られなくなり、材料原価の上昇を招く点で好ましくない。添加ビスマスの好ましい量は、正極合剤中に配合される正極活物質である二酸化マンガンの種類によって異なり、二酸化マンガンに不純物を多く含む天然二酸化マンガンを使用した場合には、ビスマスの添加量は亜鉛に対して0.1質量%以上必要であり、二酸化マンガンに不純物の極めて少ない電解二酸化マンガンを使用した場合には0.01質量%以上でもよい。一方、ビスマスを、0.7質量%を超えて添加しても、添加量に見合うだけの効果の改善が見られず不経済となる。

**【0016】**

また随伴不純物であるアンチモンが1ppmを越えて含有された場合に負極用活物質として高い耐食性を得ることができず、電池の耐漏液特性が悪くなる。

**【0017】**

さらに、随伴不純物である鉛及びカドミウムの量は、鉛を70ppm以下、及びカドミウムを20ppm以下とすることが望ましい。これらの元素が上記範囲以上含まれる合金は、マンガン乾電池が大量に廃棄された場合、環境汚染を引き起こすおそれがあり、好ましくない。

**【0018】**

本実施の形態においては、亜鉛に添加する元素として、上記ビスマス以外に、マグネシウムを併用添加することもできる。マグネシウムは、負極亜鉛の深絞り工程で加工性を良好にし、負極缶の硬度を与える材料として好ましい。配合するマグネシウムの量は、0.0003質量%以上、0.003質量%以下の範囲が好ましい。マグネシウムの添加量が

上記範囲を下回った場合、従来材料と同じ硬度を出すという面で不都合である一方、マグネシウムの添加量が上記範囲を上回った場合、材料硬度が硬くなり過ぎ、加工時の衝撃に対して脆くなる点で不都合である。

#### 【0019】

前記負極活物質材料の平均結晶粒径は、負極缶の長手方向に垂直に切断したときの断面に存在する金属組織結晶の負極缶長手方向に対して垂直に配向している金属組織結晶の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均結晶粒径が上記範囲を上回った場合、不純物を含有する電解液に対する耐腐食性が低下し、腐食減量が増加することになるため好ましくない。一般に結晶の粒径は小さくなるほど、耐食性や深絞り加工性に有効であることは金属材料の知識として一般に知られていることであるが、平均結晶粒径を上記範囲以下とするためには、合金材料を作成する際に急冷などの手段を採用することによって小粒径化することが考えられるが、マンガン乾電池用負極亜鉛材料の製造方法として一般的でなく、新たな設備投資が発生するなど経済的でない。また作業性が繁雑になるのみで、格別の効果の改善も見られず、材料単価の上昇を招くため経済的ではない。

#### 【0020】

なお、本実施の形態として負極材料は、結晶粒子が負極缶長手方向に対して垂直の方向に配向した粒子径を測定する。これは亜鉛缶の金属組織を観察した場合に、深絞り工程を経ることから、その金属組織結晶の多くは楕円形に近い形である。したがって、結晶の縦方向と横方向の大きさには違いがあるが、負極缶長手方向に対して垂直の方向に配向した粒子径を測定し、その値を制御することによって本発明の効果をすることによって本発明の効果を達成することが可能である。本実施の形態において、平均粒径が $25.1\mu\text{m}$ を越えた場合、十分な耐腐食性が得られず、 $7.8\mu\text{m}$ を下回る材料は得ることができなかった。

#### 【0021】

さらに、負極缶の内側（I：セパレータに接する側）と外側（O：絶縁チューブに接する側）からそれぞれ $200\mu\text{m}$ の距離範囲に構成された金属組織結晶粒の平均結晶粒形の比を小さくすることで、従来に比較し、ばらつきを小さくした電池用負極材料として安定した材料が得られる。そのO/I比は従来1.4以上であったが、本発明の材料は1.1から1.4の範囲であった。このように亜鉛缶内側と外側方向における金属組織の平均結晶粒径のばらつきを小さくすることで、電池反応が進行し、亜鉛缶の消耗が進んだ場合でも、従来に比べ初期の負極亜鉛缶の状態が維持されることから改善され、放電反応に伴う亜鉛缶内面からの消耗に対して耐食性の保持が可能となる。

#### 【0022】

（負極の製造方法）

本実施の形態において負極缶の製造は、次のようにして行うことができる。

すなわち、随伴不純物である鉛が $70\text{ppm}$ 以下、アンチモンが $1\text{ppm}$ 以下、カドミウムが $20\text{ppm}$ 以下で純度99.5%以上の亜鉛地金を $470\pm50^\circ\text{C}$ で溶融してビスマス的配合・攪拌し、鑄塊を作製する。この鑄塊を表面温度 $150\pm30^\circ\text{C}$ で圧延し、所定の厚さまで圧延する。

#### 【0023】

次いで、六角板状または丸状の亜鉛ペレットに打ち抜き、これをペレット表面温度 $120^\circ\text{C}$ から $210^\circ\text{C}$ （好ましくは $150\pm30^\circ\text{C}$ ）で丸孔のダイス中に配置し、円筒形のパンチを急速に圧入することにより、その衝撃力で亜鉛ペレットを有底円筒形に形成する。形成後の缶を電池缶として利用するために一定寸法になるよう裁断し、電池用負極活物質材料に加工する。ここでビスマスの他マグネシウムを併用添加した場合には、ペレット表面温度を $100$ から $250^\circ\text{C}$ （好ましくは $150^\circ\text{C}\pm50^\circ\text{C}$ ）でも製缶することが可能となり、従来の鉛添加品とほぼ同じ作業性にまで改善できる。

#### 【0024】

（電解液）

マンガン乾電池の電解液としては、塩化亜鉛あるいは塩化アンモニウムの水溶液が用い



られる。また、これらは混合して用いてもよい。電解液としては、これらの化合物を水に溶解して用いる。その濃度は、通常マンガン電池用に利用されている範囲であれば問題なく、一般に 2 0 ~ 3 0 質量%の塩化亜鉛溶液に 1 ~ 3 質量%の塩化アンモニウム溶液の混合液であればよい。この濃度範囲を逸脱した場合には、電池の耐漏液特性の悪化や放電特性の悪化を招くため好ましくない。

#### 【0 0 2 5】

(電池の製造方法)

本発明のマンガン乾電池は、例えば次のような方法によって製造することができるが、本発明のマンガン乾電池の製造方法はこれに限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない限り、各種の変形が可能である。

二酸化マンガン为主要成分とする正極活物質、アセチレンブラックや黒鉛などのような導電材を計量し、乾式混合する。これに 2 6 質量%の塩化亜鉛と 1 . 5 質量%の塩化アンモニウムからなる電解液を噴霧し、湿潤状態として湿式混合し正極合剤粉を形成する。

#### 【0 0 2 6】

前述の亜鉛缶内壁に円筒状のセパレータ及び皿状底部絶縁紙を挿入し、その内部に成形した正極合剤を挿入する。この正極合剤上面に、合剤加圧つば紙を載置し、亜鉛缶、セパレータ、及び正極合剤が密着するように加圧する。その後、正極合剤の中心に正極集電棒となる炭素棒を加圧挿入し、正極から浸出した電解液でセパレータを湿潤させる。次いで合成樹脂性の封口板と炭素棒の接着面に封口シール剤を塗着し亜鉛缶開口部に配設後、亜鉛缶の底部に負極端子となる底板と底リングを配設する。続いて熱収縮チューブで全体を被覆する。次いで炭素棒及び樹脂製封口に当接するように正極端子板を配設後、絶縁リングを配設し、外装缶全体をクリンプ封口して電池を製作する。

#### 【実施例】

##### 【0 0 2 7】

以下、本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

##### 【0 0 2 8】

(実施例 1 ~ 4、比較例 1)

冷却後の鑄塊の状態で鉛が 7 0 p p m 以下、カドミウムが 2 0 p p m 以下、鉄が 3 0 p p m 以下、銅が 1 0 p p m 以下、アンチモンが 1 p p m 以下の不純物を含む純度 9 9 . 5 % 質量%以上の亜鉛地金に、ビスマスまたはビスマスとマグネシウムが下記表 1 に示す量となるように  $4 7 0 \pm 5 0 ^\circ \text{C}$  で熔融し、板幅 2 0 0 m m , 厚さ 1 0 m m , 長さ 7 5 0 m m の鑄塊を作製した。これを室雰囲気温度まで冷却した。冷却後の鑄造板を板表面温度  $1 5 0 \pm 3 0 ^\circ \text{C}$  で圧延して厚さ  $4 . 5 \pm 0 . 2 \text{ mm}$  の R 2 0 ( 単 1 ) 用の板状体を得た。次いで、六角板状の亜鉛ペレットに打ち抜き、このペレットを表面温度  $1 6 0 \pm 2 0 ^\circ \text{C}$  で丸孔のダイス中に配置し、円筒形のパンチを急速に圧入させ、その衝撃力で亜鉛ペレットを R 2 0 用有底円筒形に形成した。形成後の缶を R 2 0 用電池缶として利用するために外径  $3 1 . 4 \pm 0 . 1 \text{ mm}$ 、底厚  $0 . 5 0 \pm 0 . 2 \text{ mm}$ 、側厚  $0 . 4 2 \pm 0 . 4 \text{ mm}$ 、総高  $5 4 . 1 \pm 0 . 2 \text{ mm}$  になるよう裁断し、電池用負極亜鉛缶に加工した。

##### 【0 0 2 9】

得られた亜鉛缶を用いて R 2 0 形マンガン乾電池を作製した。マンガン乾電池の作製は、純度 7 8 質量%以上の二酸化マンガン ( 不純物として F e 5 . 0 % 以下、C u 0 . 0 6 % 以下、ニッケル 0 . 0 8 % 以下、コバルト 0 . 0 5 % 以下、ヒ素 0 . 0 1 % 以下 ) 5 3 質量部、灰分 0 . 1 質量%以下のアセチレンブラック 8 質量部、および酸化亜鉛をよく乾式混合し、次いで 2 6 質量%の塩化亜鉛と、1 . 5 質量%の塩化アンモニウムの混和液を電解液として 3 9 質量部加え湿式攪拌しむらのない正極合剤を得た。

##### 【0 0 3 0】

また、セパレータとして、電解液保持用の化工澱粉、架橋エーテル化コーンスターチ澱粉をクラフト紙に塗布したものを用意し、前述の負極亜鉛材料を用いて R 2 0 形マンガン乾電池を作製した。

## 【0031】

【表1】

例	Bi 質量濃度 (質量%)	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	標準誤差 (S.E.M)	O/I 比	腐食減量 (mg)	材料硬度 (HV)
実施例 1	0.08	24.8	0.95	1.40	4.0	40
実施例 2	0.1	21.1	0.92	1.41	3.8	40
実施例 3	0.3	12.7	0.049	1.15	2.0	41
実施例 4	0.7	7.8	0.023	1.04	1.1	41
比較例 1	0.05	40.3	1.15	1.67	5.8	32

## 【0032】

(比較例 2, 3)

前記実施例においてビスマスに代えて鉛を下記表 2 に示す量を添加したこと以外には上記実施例と同様にしてマンガン乾電池を作成した。

## 【0033】

【表2】

例	Pb 質量濃度 (質量%)	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	標準誤差 (S.E.M)	O/I 比	腐食減量 (mg)	材料硬度 (HV)
比較例 2	0.2	30.3	1.17	1.52	4.8	44
比較例 3	0.4	14.8	1.58	1.46	4.2	45

## 【0034】

(実施例 5, 6、及び比較例 4)

負極活物質となる亜鉛合金として、ビスマスを 0.3 質量%、およびマグネシウムを下記表 3 に示す量を添加した材料を用いたこと以外には上記実施例と同様にしてマンガン乾電池を製作した。また、比較例 4 として、ビスマスを 0.3 質量%、およびマグネシウムを 0.005 質量%添加した材料を用いマンガン乾電池を製作した。

## 【0035】

【表3】

例	Mg 質量濃度 (質量%)	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	標準誤差 (S.E.M)	O/I 比	腐食減量 (mg)	材料硬度 (HV)
実施例 5	0.0003	12.9	0.067	1.18	2.0	44
実施例 6	0.003	12.4	0.072	1.21	2.1	47
比較例 4	0.005	材料が脆く、良好な状態の試料が得られなかった				

## 【0036】

(平均結晶粒径の測定)

前記のようにして作成した実施例及び比較例のマンガン乾電池用の負極缶について、以下の方法により、亜鉛負極缶の平均結晶粒径を測定した。

亜鉛缶開口部より下向き 15 mm の部分の結晶組織が観察できるように亜鉛缶を切り出したものを試料とし、この部分の断面に構成されている亜鉛結晶粒の粒径を測定した。切り出された材料は脱脂 10% NaOH で脱脂処理し裁断部分が見えるように、エポキシ系接着剤（商品名：アラルダイト）で固定後、研磨し、その部分の金属組織を偏光顕微鏡で 100 倍に拡大し、デジタルスチルカメラで撮影した。結晶粒径の測定は画像データを基に一定線上に組織されている結晶粒径を計数しその部位における平均結晶粒径を Nikon 製 Stage Micrometer で算出した。調査した試料数は 5 で、各々の試料につき 10ヶ所の一定線に組織された結晶の平均粒径を求めた。

## 【0037】

亜鉛缶内面から 200  $\mu\text{m}$  間の距離の金属組織と亜鉛缶外面から 200  $\mu\text{m}$  間の距離の金属組織についても同様に測定し、その平均結晶粒径の比を算出した。試料数は 5 で、各

々につき 1 0 ケ所の一定線上に組織された結晶の平均粒径をもとめた。

また、ばらつきを計る目的で、それぞれの試料から得られた 5 ケの測定結果（平均粒径）から標準誤差（Standard Error of Mean）を求め、ばらつきの指標とした。これらの結果を表 1、表 2 及び表 3 に併記する。

#### 【0 0 3 8】

（負極亜鉛缶の耐食性試験）

上記方法によって作成した実施例及び比較例のマンガン乾電池について以下の方法により、亜鉛負極亜鉛缶材料の耐食性試験を行った。

押出し成形法で作製した亜鉛缶を切り出し腐食試験用試料（厚さ 0. 3 mm，幅 1 0. 0 mm，長さ 5 0. 0 mm）とし、試料表面及び断面を # 4 0 0，6 0 0，8 0 0，1 0 0 0，1 2 0 0 の紙やすりで鏡面になるまで研磨し、超音波洗浄器内で脱脂した。脱脂液として 1 0 質量%の NaOH を用いた脱脂処理と、脱脂液としてアセトンを用いた脱脂処理を行った。脱脂後の試料を精度 0. 1 mg で秤量し、予め準備した電池用電解液に浸漬した。恒温水槽を用意し、4 5℃ 6 6 時間後の試料重量減を腐食減量とした。試験に使用した電解液は 2 5 質量%の塩化亜鉛と 2. 0 質量%の塩化アンモニウムからなる通常の電池用電解液に原子吸光光度計用 Ni，Co，Cu 標準溶液を一定量電解液に外部標準添加し電解液中の Ni，Co，Cu の濃度が 2. 9 ppm，0. 4 0 ppm，0. 8 6 ppm になるように調整した。また電解液中に存在する溶存酸素の影響を小さくする目的でアルゴンを用い 1 0 分間バブリング後、試験液とした。試料数 6 でその平均腐食減量値を求めた。この結果を表 1、表 2、及び表 3 に併記する。

#### 【0 0 3 9】

（負極缶硬度の測定）

負極亜鉛缶の外側中央部から 2 0 mm 角の試料を切り出し、試料片のビッカース硬度を各 5 点測定し、5 個の試料についての平均値を求めた。その結果を表 1、表 2、及び表 3 に併記する。

#### 【0 0 4 0】

（電池の耐漏液試験）

作製した R 2 0 形電池を  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度  $65 \pm 20\%$  の恒温室内に静置後、市販の  $20 \Omega \pm 5\%$  誤差の金属被膜抵抗を用い 6 0 日間の過放電に対する漏液試験を行い漏液発生率を調査した。試験数は 1 0 0 で実施した。

#### 【0 0 4 1】

【表 4】

例	Bi 質量濃度 (質量%)	評価日数と漏液発生率%		
		2 0 d	4 0 d	6 0 d
実施例 7	0. 0 8	0	0	0
実施例 8	0. 1	0	0	0
実施例 9	0. 3	0	0	0
実施例 1 0	0. 7	0	0	0
比較例 5	0. 0 5	0	6	1 4

#### 【0 0 4 2】

（比較例 6，7）

前記実施例においてビスマスに代えて鉛を下記表 5 に示す量を添加したこと以外には上記実施例と同様にしてマンガン乾電池を作成した。

#### 【0 0 4 3】

【表 5】

例	Pb 質量濃度 (質量%)	評価日数と漏液発生率%		
		2 0 d	4 0 d	6 0 d
比較例 6	0. 2	0	0	1 0
比較例 7	0. 4	0	0	4

## 【0 0 4 4】

(実施例 1 1, 1 2)

負極活物質となる亜鉛合金として、ビスマス を 0. 3 質量%、およびマグネシウムを下記表 6 に示す量を添加した材料を用いたこと以外には上記実施例と同様にしてマンガン乾電池を製作した。

## 【0 0 4 5】

【表 6】

例	Mg 質量濃度 (質量%)	評価日数と漏液発生率%		
		2 0 d	4 0 d	6 0 d
実施例 1 1	0. 0 0 0 3	0	0	0
実施例 1 2	0. 0 0 3	0	0	0

## 【0 0 4 6】

(評価)

上記実施例及び比較例の結果から明らかなように、本願発明の実施例によれば、有害な鉛を用いることなく、鉛を配合した亜鉛合金と同等の材料硬度を保ちながら、腐食減量を改善した負極缶を得ることができることが明かとなった。また、ビスマスを含むした亜鉛合金にマグネシウムを更に添加することによって、腐食減量及び材料硬度を改善することができることが判明した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0 0 4 7】

【図 1】 本発明を適用することができるマンガン乾電池の概略断面図である。

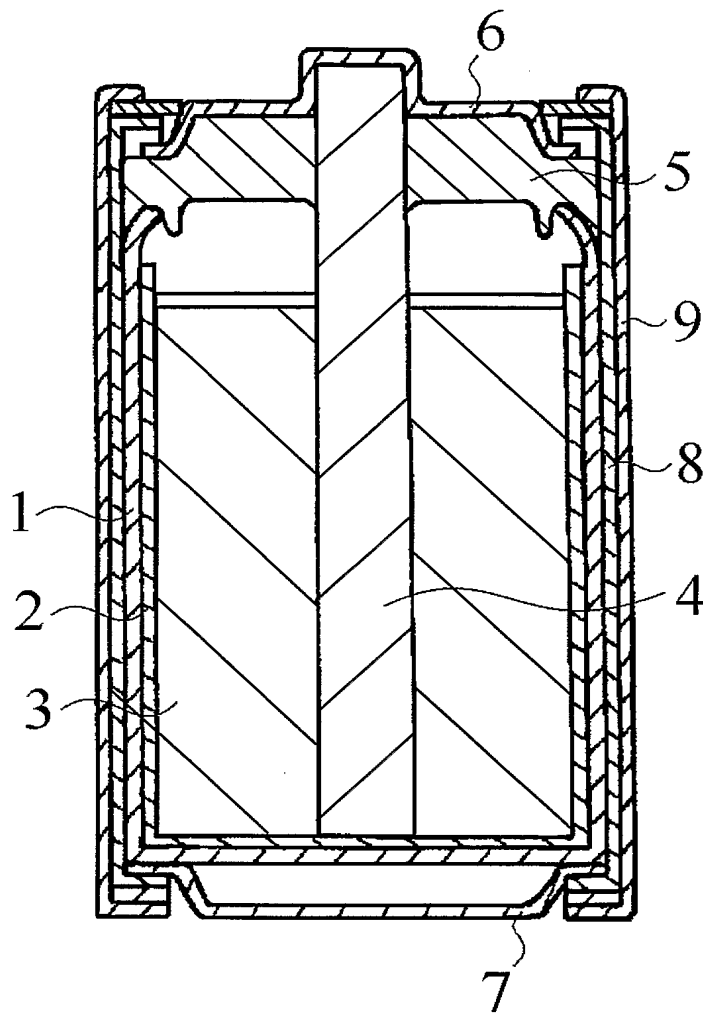
## 【符号の説明】

## 【0 0 4 8】

- 1 … 負極亜鉛缶
- 2 … セパレータ
- 3 … 正極合剤
- 4 … 集電用炭素棒
- 5 … 封口体
- 6 … 正極端子板
- 7 … 負極端子板
- 8 … 絶縁チューブ
- 9 … 外装缶

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛を使用することなく、材料特性、耐食性に優れ、耐漏液特性を改善した、低公害な負極亜鉛材料の開発を目的としている。

【解決手段】 本発明は、亜鉛が 9 8 . 7 質量% から 9 9 . 8 質量%、ビスマスが 0 . 0 1 質量% 以上 0 . 7 質量% 以下、アンチモンが 1 p p m 以下、鉛が 7 0 p p m 以下、及びカドミウムが 2 0 p p m 以下からなる組成の電池用負極活物質材料を用いて成形された有底円筒形の電池用負極缶であり、

缶長手方向でかつ缶板の厚み方向に切断したときの切断面において該切断面で観測される粒子に対して厚み方向に引いた線上に測定した粒子投影長を粒径とした時の当該金属組織の平均粒径が 8  $\mu$  m 以上 2 5  $\mu$  m 以下の範囲であることを特徴とする電池用負極缶である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 3
受付番号	5 0 3 0 2 1 3 8 6 1 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 12 月 25 日
-------	-------------------

特願 2 0 0 3 - 4 3 1 3 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 5 3 9 ]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 0 号

氏 名

東芝電池株式会社